

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

24 August 2000 (24.08.00)

International application No.:

PCT/JP99/00697

Applicant's or agent's file reference:

P99-07

International filing date:

18 February 1999 (18.02.99)

Priority date:

Applicant:

MASUDA, Masataka et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

21 February 2000 (21.02.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election



was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

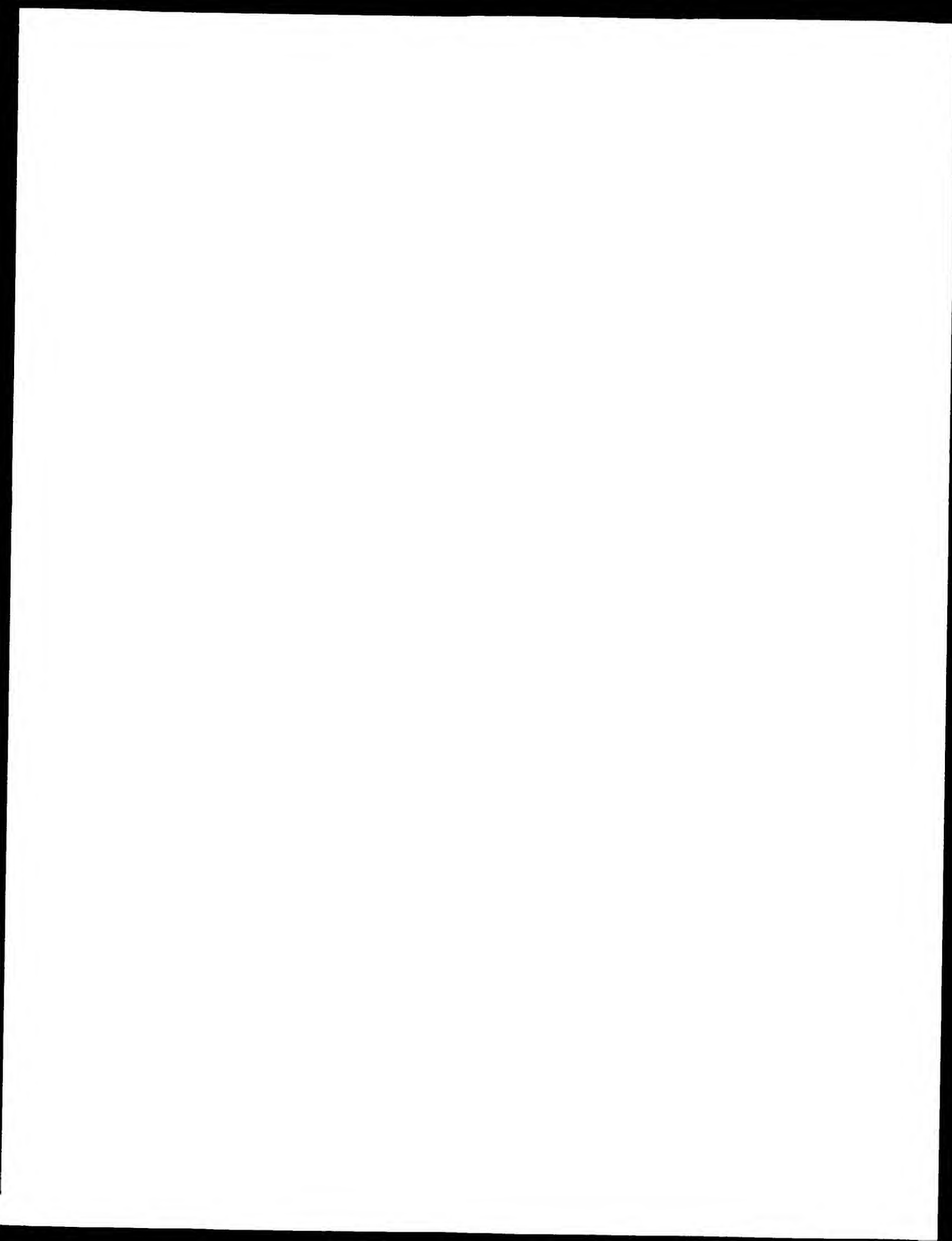
The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>B01J 20/06, 20/32, C10G 29/16, C10L 3/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/48733</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年8月24日(24.08.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/00697  <b>(22) 国際出願日</b> 1999年2月18日(18.02.99)  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 大阪瓦斯株式会社 (OSAKA GAS COMPANY LIMITED)[JP/JP] 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</b> 増田正孝(MASUDA, Masataka)[JP/JP] 〒661-0011 兵庫県尼崎市東塚口町1-15-1-605 Hyogo, (JP) 永瀬真一(NAGASE, Shin-ichi)[JP/JP] 〒591-8023 大阪府堺市中百舌鳥町6-998-3-3-1227 Osaka, (JP) 高見 晋(TAKAMI, Susumu)[JP/JP] 〒554-0001 大阪府大阪市此花区高見1-3-31-204 Osaka, (JP) 岡田 治(OKADA, Osamu)[JP/JP] 〒589-0023 大阪府大阪狭山市大野台4-17-7 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54)Title: DESULFURIZING AGENT AND METHOD FOR DESULFURIZATION OF HYDROCARBON</b>  <b>(54)発明の名称</b> 脱硫剤の製造方法および炭化水素の脱硫方法  <b>(57) Abstract</b> A method for producing a desulfurizing agent characterized in that it comprises admixing a mixed aqueous solution containing a copper compound and a zinc compound with an alkaline aqueous solution to thereby form a precipitate, calcining the resultant precipitate, providing a molding of a copper oxide-zinc oxide mixture from the resultant calcined product, incorporating iron or nickel into the molding through impregnation, again calcining the product thus obtained and reducing the resultant calcined oxide with hydrogen, a method for desulfurizing a hydrocarbon stock using the desulfurizing agent.		

本発明は、銅化合物および亜鉛化合物を含む混合水溶液とアルカリ物質水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、得られた焼成物のスラリーを用いて酸化銅－酸化亜鉛混合物成形体を得た後、この成形体に鉄またはニッケルの元素を含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元することを特徴とする脱硫剤の製造方法、および得られた脱硫剤を使用して、炭化水素を脱硫する方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LR	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LS	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MY	マレーシア	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

### 脱硫剤の製造方法および炭化水素の脱硫方法

#### 技 術 分 野

本発明は、水蒸気改質プロセスなどにおける炭化水素  
5 原料の脱硫剤の製造方法および炭化水素原料の脱硫方法  
に関する。

#### 背 景 技 術

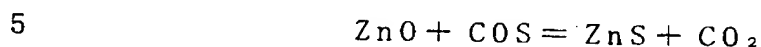
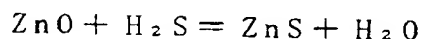
水蒸気改質プロセスの原料としては、天然ガス、石炭  
ガス（COG）、液化石油ガス（LPG）、ナフサなどの各種  
10 の炭化水素類が用いられるが、これらは、一般的に硫黄  
分を含んでいる。この硫黄分は、改質プロセスで使用さ  
れる水蒸気改質触媒およびその周辺のプロセス触媒を被  
毒し、触媒活性を低下させるので、事前に原料の脱硫処  
理が行う必要がある。

15 従来、炭化水素を水蒸気改質するに先立って行われて  
いる代表的な脱硫方法は、Co-Mo系あるいはNi-Mo系触媒  
を用いて炭化水素原料中の有機硫黄を水添分解した後、  
生成する硫化水素を酸化亜鉛に吸着させて除去する水添  
脱硫法である。

20 しかしながら、このような従来方法には問題点がある。  
すなわち、水添脱硫工程において、処理後の炭化水素中  
に一定量以上の有機硫黄、特にチオフェンなどの難分解

性の有機硫黄がスリップして、酸化亜鉛に吸着されることがなく素通りすることがある。

また、吸着に際しては、例えば、



で示される平衡のため、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ などの量も一定値以下とはならない。特に $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ が存在する場合には、この傾向は著しい。さらに、装置のスタートアップ、シャットダウンなどに際して脱硫系が不安定である場合には、  
10 は、水添脱硫装置および吸着脱硫剤から硫黄が飛散して、精製物中の硫黄濃度が増大することもある。したがって、現在の水蒸気改質プロセスにおける脱硫工程は、精製後の炭化水素中の硫黄濃度が0.1ppm程度となるようなレベルで管理されている。

15 一方、水蒸気改質プロセスにおいては、触媒としてNiやRu触媒などが使用されている。これらの金属は、ppm以下の低濃度の硫黄でも、その表面に硫化物を形成することが知られている。例えば、マカーティら(McCarty et al; J. Chem. Phys. vol. 72, No. 12, 6332, 1980; J. Chem. Phys.  
20 vol. 74, No. 10, 5877, 1981)の研究が明らかにしているように、NiおよびRuの硫黄吸着力は非常に強力であるため、原料中に含まれる硫黄含有量が0.1ppm程度であっても、

平衡状態においては、NiおよびRu触媒表面のほとんどが硫黄でおおわれてしまう（硫黄被覆率が0.8以上）。すなわち、水蒸気改質触媒は、硫黄に対して非常に敏感であり、わずかな硫黄の存在によっても触媒活性が低下してしまう。逆にこのことは、現行の炭化水素の脱硫レベルでは、水蒸気改質触媒の硫黄被毒を十分に防止することができないことを意味している。

特に、メタンリッチなガスを製造する代替天然ガス製造プロセスは、低温で実施されるため、硫黄は触媒に吸着されやすく、低濃度の硫黄に対してより敏感である。また、より高温で実施される水蒸気改質プロセスでも、燃料電池リフォーマーのように反応装置の小型化が要求される場合には、低濃度硫黄の影響は深刻となる。

従って、後流工程での触媒の硫黄被毒を防ぎ、プロセス全体の経済性を向上させるためには、原料中の硫黄含有量をできる限り低減させておくことが極めて望ましい。

このような観点から、特開平1-123627号公報および特開平1-123628号公報は、銅-亜鉛系脱硫剤の製造方法および銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫剤の製造方法を開示している。すなわち、これらの脱硫剤を用いる場合には、原料中の硫黄濃度を1ppb以下に低減できるという顕著な効果が達成されている。しかしながら、これらの脱硫剤

を使用する場合にも、長時間にわたってこの高度の脱硫レベルを維持しようとするれば、脱硫剤使用量を多くしなければならない。

一方、鉄およびニッケルは、硫黄吸着能に優れ、脱硫  
5 剤として優れた性能を有することは従来から知られており、いくつかのプロセスにおいて、脱硫剤として用いられている。

しかしながら、鉄系脱硫剤或いはニッケル系脱硫剤を水蒸気改質プロセスの脱硫にそのまま適用しようとする  
10 ことには、大きな障害がある。すなわち、通常水蒸気改質プロセスにおける脱硫は、水素の存在下で行われており、この水素はリフォーマー出口からのリサイクルガスによってまかなわれている。このリサイクルガスは、水素のほかにCOおよび $CO_2$ を含んでいるため、鉄系或いは  
15 ニッケル系脱硫剤の存在下では、水素とCOおよび $CO_2$ の反応（メタン化反応）が起こり、大きな発熱を伴うという問題点がある。

特開平2-204301号公報は、このメタン化反応を抑えるために、原料を水素化脱硫触媒および硫化水素吸着剤に  
20 接触させた後、スチームを導入し、スチーム雰囲気中でニッケル系脱硫剤を使用する方法を開示している。しかしながら、この方法には、水蒸気改質反応器のみならず、



さらに脱硫器にもスチームの導入ラインが必要になると、スチームを脱硫器に導入することにより、ニッケル系脱硫剤の持つ本来の脱硫性能が生かせなくなるという問題点がある。

- 5      さらに、水素の非存在下でニッケル系脱硫剤を使用することも報告されている。しかしながら、有機硫黄化合物を分解し、硫黄を含まない炭化水素として脱離させるためには、本質的に水素が必要である。仮に、水素のない状態で有機硫黄化合物を分解させると、ニッケル脱硫
- 10   剤上への炭素折出が起こりやすくなり、長期的には差圧の上昇や、脱硫層の閉塞につながる。

#### 発 明 の 開 示

- 従って、本発明は、少量の使用により、炭化水素原料を長期間安定して高度に脱硫処理しうる新たな脱硫剤を
- 15   提供することを主な目的とする。

- 本発明者は、上記の様な従来技術の問題点を解消ないし軽減するために種々研究を重ねた結果、特定の方法により製造した銅－亜鉛－ニッケルおよび／または鉄系脱硫剤および銅－亜鉛－アルミニウム－ニッケルおよび／
- 20   または鉄系脱硫剤を用いて、炭化水素原料の脱硫を行う場合には、脱硫剤上でのカーボン折出や副反応を抑えつつ、長時間にわたり安定して、各種のガスおよび油中の

硫黄化合物をppb未満（適切な条件下では、0.1ppb未満）の超低レベルまで低下させ得ることを見出した。

即ち、本発明は、下記の脱硫剤の製造方法および炭化水素の脱硫方法を提供するものである；

- 5    1. 銅化合物および亜鉛化合物を含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅－酸化亜鉛混合物成形体を得た後、この成形体に鉄および／またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元すること  
10    を特徴とする脱硫剤の製造方法。
2. 酸化物焼成体中の鉄および／またはニッケルの含有量が、1～10重量％である上記項1に記載の脱硫剤の製造方法。
3. 酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積％以下の希釈水  
15    素ガスを使用して150～300℃で行う上記項1または2に記載の脱硫剤の製造方法。
4. 銅化合物、亜鉛化合物およびアルミニウム化合物を含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅－酸化亜鉛－  
20    酸化アルミニウム混合物成形体を得た後、この成形体に鉄および／またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元すること

脱硫剤の製造方法。

5. 酸化物焼成体中の鉄および／またはニッケルの含有量が、1～10重量％である上記項4に記載の脱硫剤の製造方法。

5 6. 酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積％以下の希釈水素ガスを使用して150～300℃で行う上記項4または5に記載の脱硫剤の製造方法。

7. 上記項1～6のいずれかに記載の脱硫剤を使用して、水素の存在下に炭化水素原料を脱硫することを特徴とする炭化水素の脱硫方法。  
10

8. 水素／炭化水素原料モル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる上記項7に記載の炭化水素の脱硫方法。

9. 圧力0.05～50atm、温度100～400℃、空間速度（GHSV）200～10000 h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う上記項7また8に記載の炭化水素の脱硫方法。  
15

10. 原料炭化水素が都市ガスであり、水素／都市ガスモル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる上記項7に記載の炭化水素の脱硫方法。

11. 圧力0.05～50atm、温度100～400℃、空間速度（GHSV）200～10000 h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う上記項10に記載の都市ガスの脱硫方法。  
20

12. 都市ガス中の硫黄含有量が5ppb(vol. ppb)以下とな

るように脱硫する上記項 1 1 に記載の都市ガスの脱硫方法。

本発明による銅－亜鉛－鉄および／またはニッケル系脱硫剤（以下「鉄および／またはニッケル」を「X」と略記することがある）および銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤の製造は、特に限定されるものではないが、好ましくは、下記に示すような工程により行われる。

なお、本明細書において使用する「銅化合物および亜鉛化合物の混合物」という用語は、水に銅化合物と亜鉛化合物とを混合することにより水溶液となった状態、およびこの混合により水酸化物が形成され、ゲル状となった状態のいずれをも包含する。

#### （１）銅－亜鉛－X系脱硫剤の製造

まず、銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅などの少なくとも１種）および亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの少なくとも１種）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの少なくとも１種）を含む水溶液とを混合・攪拌して、沈澱を生じさせる。生成した沈澱を十分水洗した後、濾過し、乾燥する。次いで、得られた乾燥物を 270～400℃ 程度で焼成し、さらに水に加えてスラリーとした後、濾過し、成形し、乾燥して、酸化銅－酸化亜鉛の混合成形体を得

る。

混合液中の銅化合物濃度（銅として）は、通常0.1～1 mol/l程度である。また、混合液中の亜鉛濃度（亜鉛として）は、通常0.1～1 mol/l程度である。銅化合物と亜鉛化合物との混合割合は、特に限定されるものではないが、混合液中において銅：亜鉛（原子比）＝1:0.3～10程度、より好ましくは1:0.5～3程度、特に好ましくは1:1～2.3程度となる様にする。

必要ならば、予めスラリー中にグラファイトなどの公知の成形助剤を1～5重量%程度加えておいても良い。

酸化銅－酸化亜鉛混合物の成形は、上記のスラリーを使用して、押し出し成形、打錠成形、顆粒成形などの常法に従って行うことができる。成形体の形状、寸法などは、特に限定されるものではないが、プロセスにおける圧力損失などを考慮して、通常2～6mm程度の大きさの球状体、錠剤状、顆粒状などとするのが好ましい。

さらに、酸化銅－酸化亜鉛混形成形体には、金属酸化物、例えば、酸化クロムなどを2～3重量%程度を上限として含有させてもよい。この場合には、銅化合物と亜鉛化合物とを含む混合液に金属化合物（たとえば、硝酸クロムなど）を予め溶解しておいても良く、或いは銅化合物と亜鉛化合物とを含む混合物に、予め別途に調製して

おいた金属化合物を混合しても良い。

次いで、上記の様にして得られた酸化銅－酸化亜鉛混合成形体（原子比で通常、銅：亜鉛＝1：0.3～10程度、好ましくは1：0.5～3程度、より好ましくは1：1～2.3程度）をX化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩など）の水溶液に浸漬し、X原子を含浸させ、濾過し、乾燥した後、大気中通常270～400℃程度で焼成する。X化合物の水溶液中の金属としての濃度は、通常0.01～1mol/l程度である。浸漬時間は、焼成後の酸化銅－酸化亜鉛混合焼結体中のX酸  
5 化物含有量が、1～10重量％程度となる様に調整すれば良い。  
10

次いで、上記で得られた酸化銅－酸化亜鉛－X酸化物焼成体を、水素を6体積％以下、より好ましくは0.5～4体積％程度含む水素と不活性ガス（例えば、窒素ガスなど）との混合ガスの存在下に、150～350℃程度で還元処理することにより、所望の脱硫剤が得られる。  
15

## （2）銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤の製造

本脱硫剤の製造も、銅－亜鉛－X系脱硫剤の製造に準じた手法により行うことができる。まず、銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅などの少なくとも1種）、亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの少なくとも1種）およびアルミニウム化合物（例えば、水酸化アルミ  
20

ニウム、酢酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムなどの少なくとも1種）を含む混合液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの少なくとも1種）を含む水溶液とを混合・攪拌して、沈澱を生じさせる。この場合、アルミニウム化合物をアルカリ物質の溶液に加えておき、この混合液と銅化合物および亜鉛化合物を含む混合液とを混合して、沈澱を生成させてもよい。次いで、生成した沈澱を十分に水洗した後、濾過し、乾燥する。次いで、得られた乾燥物を270～400℃程度で焼成し、これに水を加えて水性スラリーとした後、濾過し、成形し、乾燥して、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウムの混合成形体を得る。

混合液中の銅濃度は、通常0.1～1mol/l程度である。混合液中の亜鉛濃度は、通常0.1～1mol/l程度である。混合液中のアルミニウム濃度は、通常0.03～1mol/l程度である。銅化合物と亜鉛化合物とアルミニウム化合物との混合割合は、特に限定されるものではないが、混合物中において銅：亜鉛：アルミニウム（原子比）＝1:0.3～10:0.05～2程度、より好ましくは1:0.6～3:0.3～1程度となる様にする。

必要ならば、予めスラリー中にグラファイトなどの公知の成形助剤を1～5重量%程度加えておいても良い。

酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合成形体は、上記のスラリーを使用して、押し出し成形、打錠成形、顆粒成形などの常法に従って行うことができる。成形体の形状、寸法などは、特に限定されるものではないが、

5 プロセスにおける圧力損失などを考慮して、通常2～6mm程度の大きさの球状体、錠剤状、顆粒状などとするのが好ましい。

さらに、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合成形体には、金属酸化物、例えば、酸化クロムなどを2～3

10 重量％程度を上限として含有させてもよい。この場合には、銅化合物と亜鉛化合物とアルミニウム酸化物とを含む混合物に金属化合物（たとえば、硝酸クロムなど）を予め溶解しておいても良く、或いは混合物に、予め別途に調製しておいた金属化合物の水溶液を混合しても良い。

15 次いで、上記の様にして得られた酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合成形体（原子比で通常、銅：亜鉛：アルミニウム＝1：0.3～10：0.05～2程度、好ましくは1：0.6～3：0.3～1程度）をX化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩など）の水溶液に浸漬し、X原子を含浸させ、濾過

20 し、乾燥した後、大気中通常270～400℃程度で焼成する。X化合物の水溶液中の金属としての濃度は、通常0.01～1 mol/l程度である。浸漬時間は、焼成後の酸化銅－酸化亜



鉛－酸化アルミニウム混合焼結体中のX酸化物含有量が、  
1～10重量％程度、より好ましくは3～7重量％程度となる  
様に調整すれば良い。

次いで、上記で得られた酸化銅－酸化亜鉛－酸化アル  
5 ミニウム－X酸化物焼成体を、水素を6体積％以下、より  
好ましくは0.5～4体積％程度含む水素と不活性ガス（例  
えば、窒素ガスなど）との混合ガスの存在下に、150～3  
50℃程度で還元処理することにより、所望の脱硫剤が得  
られる。

10 上記の様にして得られた銅－亜鉛－X系脱硫剤および銅  
－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤成形体は、全体として  
は微粒子の凝集体からなる緻密な構造を有しており、非  
常に小さい銅微粒子が酸化亜鉛粒子表面に分散している。  
また、鉄および／またはニッケルは銅－亜鉛および銅－  
15 亜鉛－アルミニウム成形体に1～10重量％の割合で含浸し  
ているため、成形体表面部に適度な量の鉄および／また  
はニッケルが付着・存在している。この様に、成形体表  
面部に鉄および／またはニッケルを存在させることによ  
り、脱硫に関与しない成形体内部における鉄および／ま  
20 たはニッケル量を減らして、効率的な脱硫を行うことが  
できる。

また、成形体表面部では、鉄および／またはニッケル

の量を適度な量とすることにより、銅と鉄或いは銅とニッケルとが、微粒子として酸化亜鉛粒子表面上に極めて均一に混合・分散しているので、酸化亜鉛との化学的な相互作用により、成形体は高活性状態になっている。このため、従来、鉄或いはニッケル単独では起こりやすかったメタン化反応、炭素折出などの副反応が抑制されるとともに、長期にわたり高活性な脱硫性能を維持することができる。

一方、酸化アルミニウムを含有する成形体においては、酸化アルミニウムは、全体に均一に分布しており、熱による銅－ニッケル微粒子および／または酸化亜鉛粒子のシンタリングを防止して、高活性な状態を維持させる。

従って、本発明によるこれらの脱硫剤を使用する場合には、各種ガスおよび油中の硫黄含有量を確実に50ppb以下とし、より好ましい条件下では5ppb以下とし、さらに最適な適当な条件下では0.5ppb以下とすることができる。

特に、銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤においては、酸化アルミニウムの作用により、耐熱性を大幅に改善し、高温での強度低および硫黄吸着力の低下を著しく減少させるという大きな利点を得られるので、使用可能温度域を高めることができる。

本発明による脱硫剤は、公知の吸着タイプの脱硫剤と

同様にして、例えば、所定形状の吸着脱硫装置に充填し、精製すべきガス或いは油を通過させることにより使用される。

すなわち、本発明による脱硫方法は、炭化水素原料を  
5 上記の様にして得られた銅－亜鉛－X系脱硫剤と100～400℃程度の温度範囲で、或いは炭化水素原料を銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤と100～400℃程度の温度範囲で、接触させることにより行う。好ましくは、脱硫に先立って、加熱器を用いるか或いは脱硫ガスと熱交換するなど  
10 の方法により、炭化水素原料を予熱し、所定の温度としておく。

本発明の脱硫方法は、通常、銅－亜鉛－X系脱硫剤（或いは銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤）が充填された脱硫管に炭化水素原料を通じることにより行なわれる。

15 添加する水素量は、原料中に含まれている硫黄化合物の種類と量により定めればよいが、硫黄含有量はppmオーダーの量であるため、原料炭化水素に対してモル比で少なくとも0.0005以上、好ましくは0.001以上とすることが望ましい。水蒸気改質プロセスの前処理としての脱硫を  
20 行う場合には、水蒸気改質反応によってできた水素を一部リサイクルすることもできる。

脱硫管に充填すべき脱硫剤の量は、炭化水素中の硫黄

含有量、使用条件などを考慮して適宜設定されるが、通常ガス状炭化水素の場合には、GHSVが $200 \sim 5000 \text{ h}^{-1}$ 程度、液状炭化水素の場合には、LHSVが $1 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 程度となるように定めればよい。

- 5      また、銅－亜鉛－X系脱硫剤（或いは銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤）の活性低下を抑制し、寿命延長をはかるためには、銅－亜鉛－X系脱硫剤充填層（或いは銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤充填層）の前流側に公知の酸化亜鉛系吸着脱硫剤などを充填し、酸化亜鉛などで
- 10   吸着され得る硫黄化合物を予め除去しておくことが望ましい。この方法によれば、石炭ガスなどを原料として製造された都市ガス中に含まれている硫化水素などが酸化亜鉛などで除去されるので、銅－亜鉛－X系脱硫剤（或いは銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤）の負荷が軽減さ
- 15   れ、その結果として脱硫剤の寿命を延長させることができる。また、原料ガスにメルカプタン系の硫黄化合物が含まれている場合にも、これは酸化亜鉛により吸着されるので、銅－亜鉛－X系脱硫剤（或いは銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤）の負荷が軽減され、脱硫剤の寿命を
- 20   延長させることができる。

また、原料中の硫黄分が多い場合には、銅－亜鉛－X系脱硫剤（或いは銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤）の

前流側に公知のCo-Mo触媒或いはNi-Mo触媒と酸化亜鉛吸着剤とを充填し、公知の水添脱硫法によって硫黄分を予め数ppm程度まで低下させておくことが望ましい。

5 本発明の吸着剤は、従来の吸着剤では実施困難であった或いは不可能であった高度の吸着効果を發揮し得るので、常法に従って炭化水素原料をできるだけ脱硫した後、より高度の脱硫を行う二次脱硫剤として使用する場合に、特に顕著な効果を奏する。

本発明方法により精製される炭化水素原料としては、  
10 例えば、各種都市ガス（本明細書においては、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>の炭化水素の少なくとも1種からなるガス、およびこれらの混合ガスを主成分とし、都市において供給されているガスを意味する）、天然ガス、エタン、プロパン、ブタン、LPG、ライトナフサ、フルレンジナフサ、COGなどが  
15 挙げられる。

#### 発 明 の 効 果

本発明による銅－亜鉛－X系脱硫剤および銅－亜鉛－アルミニウム－X系脱硫剤）は、炭化水素の脱硫性能に極めて優れているので、少量の使用により、高度に脱硫され  
20 た炭化水素を長時間にわたり安定して容易に得ることができるという効果を奏する。従って、炭化水素原料の水蒸気改質などに際して、硫黄被毒に弱い触媒を使用する

場合においても、硫黄被毒を実用上完全に防止することができるなど、硫黄による悪影響を極めて高度なレベルまで排除することが可能である。

#### 好ましい実施の態様

- 5       以下に実施例および比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。本発明がこれら実施例により限定されないことは、言うまでもない。

##### 実施例 1

- 10       硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合（モル比）で含有する混合水溶液（濃度はそれぞれ0.5mol/l）を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。次いで、乾燥した沈澱を約280℃で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、  
15       乾燥し、成形助剤（グラファイト）を添加し、直径1/8インチに押出し成形した。

- 次いで、得られた成形物を硝酸ニッケル水溶液（Ni濃度0.2mol/l）に含浸し、乾燥した後、300℃程度で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量  
20       は5重量%であった。この脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管（脱硫層長20cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元することにより脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、表 1 に示す組成からなる都市ガス(13Aガス)を  $GHSV=1200h^{-1}$ 、水素/都市ガス=0.01(モル比)、圧力  $0.02kg/cm^2 \cdot G$ 、温度  $250^{\circ}C$  の条件下で脱硫に供した。

5

表 1

メタン	86.9容量%
エタン	8.1容量%
プロパン	3.7容量%
ブタン	1.3容量%
付臭剤 ジメチルスルフィド t-ブチルメルカプタン	3mg・S/Nm <sup>3</sup> 2mg・S/Nm <sup>3</sup>

10

脱硫後の都市ガス中硫黄含有量を経時的に測定したところ、8000時間の運転中常に0.1ppb以下であった。

脱硫後の都市ガス中の硫黄濃度は、炎光光度検出器(FPD)を用いるガスクロマトグラフ法による定量分析により測定した。

15

この方法は、以下の要領で行った。まず、一定量の脱硫した都市ガスを一定の速度で、ドライアイス-エタノール冷媒中に浸したガラス製のU字管に通す。この際、ドライアイス-エタノールの温度(196K)よりも低い露点を有する炭化水素はU字管を通過し、一方硫黄化合物はU字管内にトラップされ、濃縮される。十分量の硫黄化合物をU字管内に濃縮した後、U字管の出口をFPD-ガスクロマトグラ

20

フのガス導入部に接続し、キャリアーガスを流しながら、冷媒を除去し、U字管を急速に加熱する。U字管内にトラップされていた硫黄化合物は、キャリアーガスによりFPD-ガスクロマトグラフに運ばれ、そこで定量分析される。

- 5 この方法による検出下限は、濃縮方法にもよるが、100倍濃縮に対して約0.1ppbである。この硫黄濃度の定量分析方法を以下「コールドトラップ法」と言う。

#### 実施例 2

- 硝酸銅、硝酸亜鉛および水酸化アルミニウムを1:1:0.3の割合（モル比）で含有する混合水溶液（濃度はそれぞれ0.5mol/l）を、約60℃に保った炭酸ナトリウムの水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。

- 15 次のいで、乾燥した沈澱を約280℃で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤（グラフアイト）を添加し、直径1/8インチに押し出し成形した。

- 次のいで、得られた成形物を硝酸ニッケル水溶液（Ni濃度0.2mol/l）に含浸した後、乾燥し、約300℃で焼成して、  
20 脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケル含有量は5重量%であった。この脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管（脱硫層長20cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通



させ、温度200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス（13Aガス）をGHSV=1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01（モル比）、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250℃の条件下で、脱  
5 硫に供した。脱硫後のガス中の硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、8000時間の運転中常に0.1ppb以下であった。

### 実施例 3

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合（モル比）で含有する混合水溶液を、約60℃に保った炭酸ナトリウムの水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈殿を生じさせた後、沈殿を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。  
次いで、乾燥した沈殿を約280℃で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤（グラファイト）を添加し、直径1/8インチに押し出し成形した。  
15

次いで、上記で得られた成形物を硝酸鉄水溶液（鉄濃度0.2mol/l）に含浸し、乾燥し、約300℃で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体中の鉄の含有量は、5重量%であった。この脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管  
20 （脱硫層長20cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、表1に示される組成からなる都

市ガス(13Aガス)を $GHSV = 1200h^{-1}$ 、水素/都市ガス=0.01(モル比)、圧力 $0.02kg/cm^2 \cdot G$ 、温度 $250^{\circ}C$ の条件下で、脱硫に供した。

脱硫後のガス中硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、6000時間の運転中常に0.1ppb以下であった。

#### 比較例 1

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合(モル比)で含有する混合水溶液を約 $60^{\circ}C$ に保った炭酸ナトリウムの水溶液(濃度 $0.6mol/l$ )に攪拌しながら滴下した。生成した沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥した後、直径 $1/8$ インチに押し出し成形し、約 $300^{\circ}C$ で焼成した。

次いで、該焼成体100ccを充填した脱硫管(脱硫層長20cm)に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度 $200^{\circ}C$ で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス(13Aガス)を $GHSV = 1200h^{-1}$ 、水素/都市ガス=0.01(モル比)、圧力 $0.02kg/cm^2 \cdot G$ 、温度 $250^{\circ}C$ の条件下で、脱硫に供した。

脱硫後のガス中硫黄含有量を経時的に測定したところ、1260時間経過時点で21ppbであり、その後硫黄量は、さらに増加していった。

## 比較例 2

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合（モル比）で含有する混合水溶液を約60℃に保った炭酸ナトリウムの水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下した。生成した  
5 沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥し、酸化ニッケル粉末を混合した後、直径1/8インチに押し出し成形し、約300℃で焼成して、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。

次いで、脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管（脱硫層  
10 長30cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス（13Aガス）をGHSV=1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01（モル比）、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250℃の条件下で、  
15 脱硫に供した。

脱硫後のガス中の硫黄含有量を経時的に測定したところ、2200時間経過時点で、21ppbであり、その後硫黄量は、さらに増加していった。

## 実施例 4

20 硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸アルミニウムを1:1:0.3の割合（モル比）で含有する混合水溶液（濃度はそれぞれ0.5mol/l、0.5mol/lおよび0.15mol/l）を約60℃に保つ

た炭酸ナトリウムの水溶液（濃度は0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた。沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。

次いで、乾燥した沈澱を約350℃で焼成し、水に加えて  
5 スラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤を添加し、  
直径1/4インチ×長さ1/8インチに打錠成形した。この成形物を硝酸ニッケル水溶液（Ni濃度0.3mol/l）に含浸した後、乾燥し、約300℃で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は、7重量%であった。

10 次いで、得られた脱硫剤前駆体1000ccを充填した脱硫管（脱硫層長200cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、約200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、チオフェン0.1mg-S/lを含むヘキサンをLHSV=1.7、水素／ヘキサン=0.3（モル比）、圧力  
15 9.5kg/cm<sup>2</sup>・G、温度約370℃の条件下で脱硫に供した。

得られる脱硫ヘキサンの硫黄含有量を全硫黄分析計（Houston Atlas社製）で経時的に測定したところ、4000時間の運転中常に検出下限（0.005mg-S/l）未満であった。

## 20 実施例 5

実施例4と同様にして調製した脱硫剤を用いて、ベンゾチオフェン0.1mg-S/lを含むヘキサンLHSV=1.7、水素／

ヘキサン=0.3(モル比)、圧力 $9.5\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度約 $370^\circ\text{C}$ の条件下で脱硫に供した。

得られる脱硫ヘキサンの硫黄含有量を全硫黄分析計(Houston Atlas社製)で経時的に測定したところ、4000時間  
5 間の運転中常に検出下限( $0.005\text{mg-S/l}$ )未満であった。

#### 実施例 6

硝酸銅、硝酸亜鉛および水酸化アルミニウムを1:1:0.3(モル比)の割合で含有する混合水溶液を、約 $60^\circ\text{C}$ に保った炭酸ナトリウム水溶液(濃度 $0.6\text{mol/l}$ )に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で  
10 洗浄し、濾過し、乾燥した。

次いで、乾燥した沈澱を約 $280^\circ\text{C}$ で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形剤(グラファイト)を添加し、約 $1\sim 2\text{mm}$ の顆粒状に成形した。この  
15 成形物を硝酸ニッケル水溶液( $\text{Ni}$ 濃度 $0.2\text{mol/l}$ )に含浸した後、乾燥し、約 $300^\circ\text{C}$ で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。この脱硫剤前駆体 $1\text{cc}$ をマイクロリアクター(内径 $0.6\text{インチ}$ )に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、  
20 温度 $200^\circ\text{C}$ で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を充填した反応管に、表2に示す組成からなる混合ガスを $\text{GHSV}=2500\text{h}^{-1}$ 、圧力 $1\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、温度 $35$

0℃の条件で通し、ガスクロマトグラフで出口ガスの組成を分析した。その結果、出口ガス中のCO濃度は1.8体積%であり、メタン化反応による温度上昇はほとんどみられなかった。

5

表 2

窒素	90.0容量%
CO	2.0容量%
水素	8.0容量%

## 比較例 3

- 10 硝酸銅、硝酸亜鉛および水酸化アルミニウムを1:1:0.3（モル比）の割合で含有する混合水溶液を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせたのち、十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。次いで、これを約280℃で焼成し、
- 15 水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥した。得られた乾燥混合酸化物に酸化ニッケル粉末を混合し、成形助剤（グラファイト）を添加した後、約1～2mmの顆粒状に成形した。この成形物を乾燥し、約300℃で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は
- 20 5重量%であった。

この脱硫剤前駆体1ccをマイクロリアクター（内径0.6インチ）に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通さ

せ、温度200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を充填した反応管に、実施例6と同様の条件下に、表2に示す組成からなる混合ガスを通したところ、出口ガス中のCO濃度はほぼ0容量%であり、またメタン  
5 ン化反応による顕著な温度上昇がみられた。

#### 比較例4

市販のアルミナ担持ニッケル触媒（ニッケル含有量=20重量%）1ccをマイクロリアクター（内径0.6インチ）に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度約  
10 200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を充填した反応管に、実施例6と同様の条件下に、表2に示す組成からなる混合ガスを通したところ、出口ガス中のCO濃度はほぼ0体積%であり、またメタン  
ン化反応による顕著な温度上昇がみられた。

#### 15 比較例5

硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸ニッケルを1:1:0.3の割合（モル比）で含有する混合水溶液と炭酸ナトリウム水溶液（濃度0.6mol/l）とを約60℃に保持した精製水中に攪拌下一定の速度で同時滴下し、共沈により生成した沈  
20 澱を洗浄し、濾過し、乾燥した後、これを約280℃で焼成した。焼成物を水に加え、スラリーとした後、濾過し、乾燥した。得られた乾燥物に成形助剤（グラファイト）

を添加し、約1～2mmの顆粒状に成形した。この脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。

この脱硫剤前駆体1ccをマイクロリアクター（内径0.6インチ）に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度約200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を充填した反応管に、実施例6と同様の条件下に、表2に示す組成からなる混合ガスを通したところ、出口ガス中のCO濃度は1.5体積%であり、またメタン化反応による温度上昇がみられた。

#### 10 比較例 6

硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸アルミニウムを1:1:0.3の割合（モル比）で含有する混合水溶液を約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下した。生成した沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥した後、直径1/4×長さ1/8インチに打錠成形し、約400℃で焼成した。該焼成体1000ccを充填した脱硫管（脱硫層長さ200cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度約200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用いて、チオフェン0.1mg-S/lを含むヘキサンをLHSV=1.7、水素／ヘキサン=0.3（モル比）、圧力9.5kg/cm<sup>2</sup>・G、温度370℃の条件下で、脱硫に供した。脱硫後のヘキサン中硫黄含有量を経時的に測定したところ、



455時間経過時点で、 $0.01\text{mg-S/l}$ であり、その後硫黄量は増加していった。

#### 実施例 7

燃料電池発電システム用原料の脱硫試験を行った。脱  
5 硫装置としては、実施例 1 と同様の製造方法で得られた銅－亜鉛－アルミニウム－ニッケル脱硫剤 38 リットルを充填した脱硫装置（脱硫層長さ約 76 cm）を用いた。

原燃料として、前記表 1 に示す成分からなる都市ガス  
13A ( $12\text{Nm}^3/\text{h}$ 、 $\text{GHSV}=320\text{h}^{-1}$ )を約  $200^\circ\text{C}$  に予熱した後、0.  
10  $1\text{Nm}^3/\text{h}$  の水素を含むリサイクルガスとともに上記脱硫装置に導入し、脱硫した。脱硫されたガスを  $\text{S/C}=3.0$ 、反応温度  $450^\circ\text{C}$ （入口）および  $665^\circ\text{C}$ （出口）、反応圧力  $0.1\text{kg/cm}^2$  で水蒸気改質反応に供した。

水蒸気改質された燃料ガスを、市販の低温一酸化炭素  
15 変成触媒が充填された熱交換反応器型一酸化炭素変成器において、変成器出口温度  $190^\circ\text{C}$ 、反応圧力  $0.05\text{kg/cm}^2$  の条件下に変成した後、燃料電池本体の燃料極に導き、酸化極に導入された空気極中の酸素と反応させて、電気エネルギーを取り出した。

20 脱硫装置出口におけるガス中の硫黄含有量を経時的に測定したところ、20000時間経過後においても、硫黄含有量は  $0.1\text{ppb}$  以下であって、水蒸気改質触媒は反応開始直

後と同様な高い活性を維持しており、燃料電池は正常に作動した。

5

10

15

20

## 請求の範囲

1. 銅化合物および亜鉛化合物を含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅－酸化亜鉛混合物成形体を得た後、  
5 この成形物に鉄および／またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元することを特徴とする脱硫剤の製造方法。
2. 酸化物焼成体中の鉄および／またはニッケルの含有量が、1～10重量％である請求項1に記載の脱硫剤の製造  
10 方法。
3. 酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積％以下の希釈水素ガスを使用して150～300℃で行う請求項1または2に記載の脱硫剤の製造方法。
4. 銅化合物、亜鉛化合物およびアルミニウム化合物を  
15 含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成形体を得た後、この成形物に鉄および／またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元することを特徴とする  
20 脱硫剤の製造方法。
5. 酸化物焼成体中の鉄および／またはニッケルの含有量が、1～10重量％である請求項4に記載の脱硫剤の製造

方法。

6. 酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積%以下の希釈水素ガスを使用して150～300℃で行う請求項4または5に記載の脱硫剤の製造方法。

5 7. 請求項1～6のいずれかに記載の脱硫剤を使用して、水素の存在下に炭化水素原料を脱硫することを特徴とする炭化水素の脱硫方法。

8. 水素／炭化水素原料モル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる請求項7に記載の炭化水素の脱硫方法。

10 9. 圧力0.05～50atm、温度100～400℃、空間速度（GHSV）200～10000h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う請求項7また8に記載の炭化水素の脱硫方法。

10 原料炭化水素が都市ガスであり、水素／都市ガスモル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる請求項  
15 7に記載の炭化水素の脱硫方法。

11. 圧力0.05～50atm、温度100～400℃、空間速度（GHSV）200～10000h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う請求項10に記載の都市ガスの脱硫方法。

12. 都市ガス中の硫黄含有量が5ppb(vol. ppb)以下となるように脱硫する請求項11に記載の都市ガスの脱硫方法。  
20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00697

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> B01J20/06, B01J20/32, C10G29/16, C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS-SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> B01J20/06, B01J20/32, C10G29/16, C10L3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 11-61154, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 5 March, 1999 (05. 03. 99), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 6-212173, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 2 August, 1994 (02. 08. 94), Claims & EP, 600406, A1 & CA, 2110223, A & DE, 69310324, E	1-12
A	JP, 6-256779, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Claims & EP, 59351, A1 & CA, 2110224, A	1-12
A	JP, 5-508432, A (Exxon Chemical Patents Inc.), 25 November, 1993 (25. 11. 93), Claims ; page 5, upper left column, line 1 to lower right column, line 2 & WO, 92/00261, A1 & US, 5157201, A & EP, 539433, A1 & DE, 69120951, E & ES, 2091934, T3	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" "X" "Y" "&"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
--------------------------------------	--	--------------------------	---

Date of the actual completion of the international search  
19 May, 1999 (19. 05. 99)

Date of mailing of the international search report  
1 June, 1999 (01. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00697

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-228570, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 August, 1994 (16. 08. 94), Page 3, column 3, line 31 to page 5, column 7, line 2 (Family: none)	1-12

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/00697

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>°</sup> B 01 J 20/06, B 01 J 20/32, C 10 G 29/16, C 10 L 3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>°</sup> B 01 J 20/06, B 01 J 20/32, C 10 G 29/16, C 10 L 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案掲載公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP, 11-61154, A(大阪瓦斯株式会社) 5. 3月. 1999 (05. 03. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 6-212173, A(大阪瓦斯株式会社) 2. 8月. 1994 (02. 08. 94) 特許請求の範囲 & EP, 600406, A1 & CA2110223, A & DE, 69310324, E	1-12
A	JP, 6-256779, A(大阪瓦斯株式会社) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94) 特許請求の範囲 & EP, 59351, A1 & CA2110224, A	1-12
A	JP, 5-508432, A(エクソン・ケミカル・パテント・インク) 25. 11月. 1993 (25. 11. 93) 特許請求の範囲、第5頁左上欄第1-右下欄第2行 & WO, 92/00261, A1 & US, 5157201, A & EP, 539433, A1, DE, 69120951, E & ES, 2091934, T3	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 99

国際調査報告の発送日

01.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三

4 Q

9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-228570, A (出光興産株式会社) 16. 8月. 1994 (16. 08. 94) 第3頁第3 欄第31行ー第5頁第7欄第2行&ファミリーなし	1-12



PCT

EP



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)  
〔PCT 18 条、PCT 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P 9 9 - 0 7	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 9 9 / 0 0 6 9 7	国際出願日 (日.月.年) 1 8 . 0 2 . 9 9	優先日 (日.月.年)
出願人 (氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B 01 J 20/06, B 01 J 20/32, C 10 G 29/16, C 10 L 3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B 01 J 20/06, B 01 J 20/32, C 10 G 29/16, C 10 L 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案掲載公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 11-61154, A (大阪瓦斯株式会社) 5. 3月. 1999 (05. 03. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 6-212173, A (大阪瓦斯株式会社) 2. 8月. 1994 (02. 08. 94) 特許請求の範囲 & EP, 600406, A1 & CA2110223, A & DE, 69310324, E	1-12
A	JP, 6-256779, A (大阪瓦斯株式会社) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94) 特許請求の範囲 & EP, 59351, A1 & CA2110224, A	1-12
A	JP, 5-508432, A (エクソ・ケミカル・パテント・インク) 25. 11月. 1993 (25. 11. 93) 特許請求の範囲、第5頁左上欄第1-右下欄第2行 & WO, 92/00261, A1 & US, 5157201, A & EP, 539433, A1, DE, 69120951, E & ES, 2091934, T3	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 99

国際調査報告の発送日

01.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 泰三



4 Q

9040

電話番号 03-3581-1101 内線 3468



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-228570, A (出光興産株式会社) 16. 8月. 1994 (16. 08. 94) 第3頁第3 欄第31行ー第5頁第7欄第2行&ファミリーなし	1ー12



# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference  
(if desired) (12 characters maximum)

P99-07

### Box No. I TITLE OF INVENTION

DESULFURIZING AGENT MANUFACTURING METHOD AND  
HYDROCARBON DESULFURIZATION METHOD

### Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : OSAKA GAS COMPANY, LIMITED

Address : 1-2, Hiranomachi 4-chome, Chuo-ku,  
Osaka-shi, Osaka 541-0046, Japan

☐ This person is also inventor.

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  
for the purposes of:

☐

all designated  
States

☒

all designated States except  
the United States of America

☐

the United States  
of America only

☐

the States indicated in  
the Supplemental Box

### Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : MASUDA Masataka

Address : 1-15-1-605, Higashitsukaguchi-cho,  
Amagasaki-shi, Hyogo 661-0011, Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box  
is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant  
for the purposes of:

☐

all designated  
States

☐

all designated States except  
the United States of America

☒

the United States  
of America only

☐

the States indicated in  
the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

### Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf  
of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒

agent

☐

common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Name : SAEGUSA Eiji Registration Number : 6521

Address : Kitahama TNK Building, 1-7-1, Doshomachi,  
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0045, Japan

Telephone No.

06-6203-0941

Facsimile No.

06-6222-1068

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.





Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : NAGASE Shin-ichi

Address : 6-998-3-3-1227, Nakamozu-cho, Sakai-shi,  
Osaka 591-8023, Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : TAKAMI Susumu

Address : 1-3-31-204, Takami, Konohana-ku, Osaka-shi,  
Osaka 554-0001, Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

Name : OKADA Osamu

Address : 4-17-7, Onodai, Osakasayama-shi,  
Osaka 589-0023, Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

JAPAN

State (that is, country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☒ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only

☐ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☐ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.



**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line) .....

**National Patent** (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> Albania .....                               | <input type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho .....                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> Armenia .....                               | <input type="checkbox"/> <b>LT</b> Lithuania .....                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> Austria .....                               | <input type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg .....                                |
| <input type="checkbox"/> <b>AU</b> Australia .....                             | <input type="checkbox"/> <b>LV</b> Latvia .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaijan .....                            | <input type="checkbox"/> <b>MD</b> Republic of Moldova .....                       |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnia and Herzegovina .....                | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar .....                                |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbados .....                              | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> The former Yugoslav Republic of Macedonia ..... |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgaria .....                              | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> Brazil .....                                | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> Belarus .....                               | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexico .....                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada .....                     | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> Norway .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> Switzerland and Liechtenstein .....  | <input type="checkbox"/> <b>NZ</b> New Zealand .....                               |
| <input type="checkbox"/> <b>CN</b> China .....                                 | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> Poland .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba .....                                  | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal .....                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> Czech Republic .....                        | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> Romania .....                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> Germany .....                               | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> Russian Federation .....                        |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> Denmark .....                               | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> Sudan .....                                     |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonia .....                               | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> Sweden .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> Spain .....                                 | <input type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapore .....                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> Finland .....                               | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovenia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> United Kingdom .....                        | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovakia .....                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenada .....                               | <input type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone .....                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> Georgia .....                               | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tajikistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana .....                                 | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkmenistan .....                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambia .....                                | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> Turkey .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatia .....                               | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinidad and Tobago .....                       |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> Hungary .....                               | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine .....                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonesia .....                             | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> Uganda .....                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> Israel .....                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> United States of America .....       |
| <input type="checkbox"/> <b>IN</b> India .....                                 | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> Uzbekistan .....                                |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> Iceland .....                               | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam .....                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>JP</b> Japan .....                                 | <input type="checkbox"/> <b>YU</b> Yugoslavia .....                                |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya .....                                 | <input type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe .....                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> Kyrgyzstan .....                            |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KP</b> Democratic People's Republic of Korea ..... |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KR</b> Republic of Korea .....                     |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan .....                            |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LC</b> Saint Lucia .....                           |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka .....                             |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia .....                               |  |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐ .....
- ☐ .....
- ☐ .....

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



**Supplemental Box** *If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. *If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No. ..." [indicate the number of the Box] and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:*

- (i) *if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;*
- (ii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;*
- (iii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;*
- (iv) *if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;*
- (v) *if, in Box No. V, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. V, the name of the United States of America is accompanied by an indication "continuation" or "continuation-in-part": in such case, write "Continuation of Box No. V" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;*
- (vi) *if, in Box No. VI, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI;*
- (vii) *if, in Box No. VI, the earlier application is an ARIPO application: in such case, write "Continuation of Box No. VI", specify the number of the item corresponding to that earlier application and indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed.*

2. *If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. V, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.*

3. *If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty: in such case, write "Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" and furnish that statement below.*

CONTINUATION OF BOX NO. IV

Name : KAKEHI Hiromichi

Registration Number : 7651

The same address as box IV

Name : OHARA Takeshi

Registration Number : 8642

The same address as box IV



<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1)				
item (2)				
item (3)				
<input type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s):				
<small>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</small>				
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>				
<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>		<b>Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b> Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)		
ISA / JP				
<b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>				
This international application contains the following number of sheets: request : 5 description (excluding sequence listing part) : 30 claims : 2 abstract : 1 drawings : sequence listing part of description : Total number of sheets : 38		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input type="checkbox"/> other (specify):		
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application: Japanese		
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>				
<small>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</small>				
SAEGUSA Ei-ji		KAKEHI Hiromichi		OHARA Takeshi
Seal		Seal		Seal

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings:  <input type="checkbox"/> received:  <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:





47  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P99-07	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/00697	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 18 February 1999 (18.02.99)	Priority date ( <i>day/month/year</i> )
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 20/06, 20/32, C10G 29/16, C10L 3/00		
Applicant OSAKA GAS COMPANY LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 21 February 2000 (21.02.00)	Date of completion of this report 14 November 2000 (14.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/00697

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/00697

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

A constituent combination of the steps of obtaining a copper oxide-zinc oxide mixture molding, impregnating the molding with iron and/or nickel, calcining, and reducing the calcined oxide using hydrogen is neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/00697

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
JP,11-61154,A(EX)	05 March 1999 (05.03.1999)	21 August 1997 (21.08.1997)	

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)

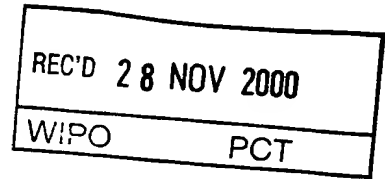




PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕



出願人又は代理人 の書類記号 P99-07	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/00697	国際出願日 (日.月.年) 18.02.99	優先日 (日.月.年)
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> B01J20/06, B01J20/32, C10G29/16, C10L3/00		
出願人 (氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で                      ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☒ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.02.00	国際予備審査報告を作成した日 14.11.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 泰三 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4 Q 9040



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- |                          |            |   |       |        |                       |
|--------------------------|------------|---|-------|--------|-----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの           |
|                          | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  |
|                          | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの  |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 出願時に提出されたもの           |
|                          | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | PCT 19条の規定に基づき補正されたもの |
|                          | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  |
|                          | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | _____ 付の書簡と共に提出されたもの  |
| <input type="checkbox"/> | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの           |
|                          | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  |
|                          | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの  |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの           |
|                          | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  |
|                          | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの  |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 1 2	有
	請求の範囲		無
進歩性 (I S)	請求の範囲	1 - 1 2	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲	1 - 1 2	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

酸化銅-酸化亜鉛混合物成形体を得た後、この成形体に鉄及び、又はニッケルを含しんさせ、更に焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元する構成の組合せは、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとってこの組合せは自明でもない。



## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 11-61154, A (EX)	(05. 03. 99)	(21. 08. 97)	

## 2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)

